

行走的“红绿灯”——拨水剂的制备

摘要: 润湿性是固体表面的重要性质之一, 由固体表面的微观几何结构和物质的理化性质决定。它不仅直接影响自然界中动物和植物的生命活动, 而且在人类日常生活与工农业生产中也起着重要的作用。固体表面的润湿性可以用水的接触角来衡量。本科普实验通过分析自然界中荷叶、水黾等生物的超疏水表面, 对超疏水原理进行阐述, 以帮助人们了解生活中超疏水材料的由来和发展。然后, 利用溶胶-凝胶法制备超疏水材料, 并进行对比实验以展示疏水效果。最后, 我们将基于靛蓝胭脂红变色的“红绿灯”实验在超疏水材料上进行绘画展示, 让人们亲身感受化学之美、化学之趣, 并以此激发其对化学的兴趣, 引发人们对材料科学的探索和思考。

关键词: 表面润湿性; 超疏水材料; 靛蓝胭脂红; 科普实验; 趣味实验

Walking "traffic light" -- preparation of superhydrophobic materials

Abstract: The wettability is one of the important properties of solid surface, which is determined by both the micro-geometry structure of the surface and the physicochemical properties of surface chemicals. It not only directly affects life activities of both animals and plants in nature, but also plays an important role in both human's daily life and industrial and agricultural production. The wettability of a solid surface can be measured by the contact angle of water. This popular science experiment discusses the superhydrophobic surface of lotus leaf, water strider and other living things, and expounds the principle of superhydrophobic, so as to help people understand the origin and development of superhydrophobic materials in life. Then, the superhydrophobic material was prepared by sol-gel method, and the comparison experiment was carried out to show its superhydrophobic property. Finally, we carried out "traffic light" experiment by employing indigo carmine on the superhydrophobic material for people to feel the beauty and interest of chemistry, stimulate their interest in chemistry, and further lead people to explore and think about the material science.

Key Words: Surface wettability ; Super-hydrophobic material ; Indigo carmine ; Popular experiment ; Interesting experiment

1 引言

润湿性是固体表面的重要性质之一, 它是由表面的微观几何结构和化学物质性质决定的, 它不仅直接影响自然界中动植物的种种生命活动, 而且在人类日常生活与工农业生产中也起着重要作用^[1]。固体表面的润湿性可以用水的接触角来衡量。其中, 超疏水表面一般指与水的接触角大于 150° 的表面。

最初, 超疏水效应是在材料科学和仿生学的研究中发现的。图1a描述了荷叶的超疏水表面, 具有“出淤泥而不染”的奇特现象。用扫描电子显微镜观察, 能看到在荷叶粗糙表面上的微米级的乳凸(图1b), 它们的平均尺寸接近 $10\ \mu\text{m}$, 平均间距在 $20\ \mu\text{m}$ 左右。突起上面还有表皮分泌的纳米级棒状蜡质晶体(图1c)。荷叶表面的自清洁效应就是因为具有精细的微米和纳米的双重结构和低表面能的蜡质晶体^[2]。同样, 水黾能够漂浮在水面上也是因为它的腿表面存在类似于荷叶表面的微纳结构。此外, 自然界中的玫瑰、蝴蝶、蜻蜓、孔雀等都表现出超疏水现象(图2)。

超疏水材料由于其优异的超拒水性能, 在国防、工农业生产和日常生活中有着广泛的应用前景。

本科普实验利用溶胶-凝胶法制备拨水剂, 喷涂在玻璃板上后能够模拟自然界超疏水原理形成超疏水表面, 并进一步结合化学“红绿灯”实验, 进行绘画展示, 从生活现象出发到材料的应用设计, 增强人们对材料的探索和思考, 希望帮助人们了解自然界中一类奇妙的超疏水材料的由来、发展及其在日常生活和工业科技中的应用, 亲身体会化学实验的趣味性与科学性, 感受化学在生活中无处不在的魅力, 激发他们对化学的兴趣。

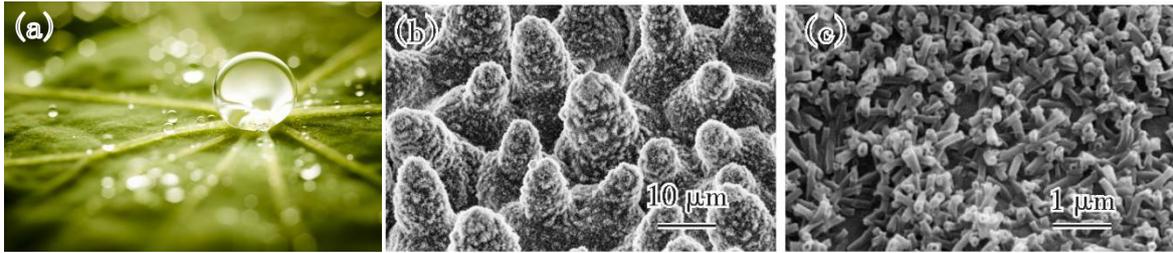


图 1

图注：(b) 荷叶表面微米级乳突；(c) 纳米级棒状蜡质晶体^[3]

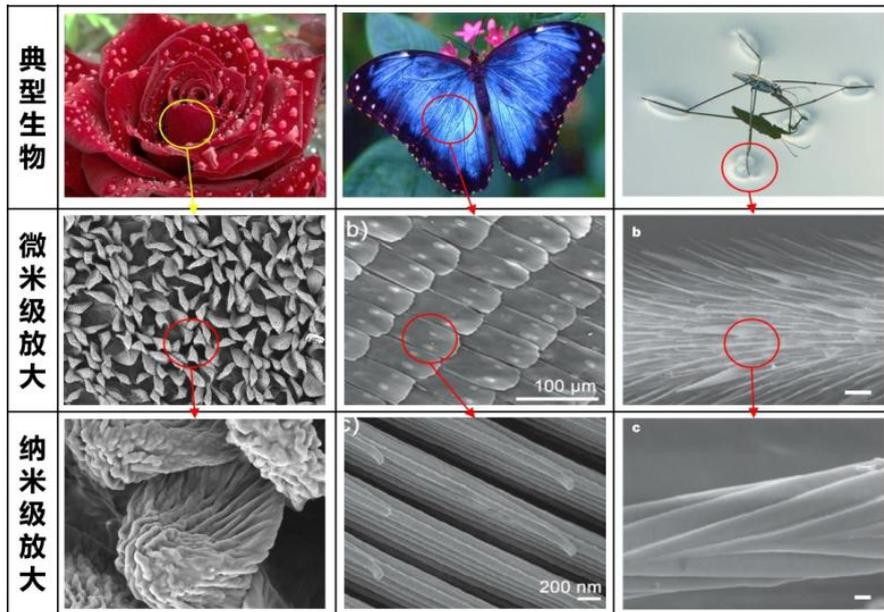


图 2 自然界中神奇的超浸润现象^[4]

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 超疏水原理

润湿性是指固体界面由固-气界面转变为固-液界面的现象，主要是由两个表面的粗糙度和化学成分来共同决定的。在表面润湿性研究当中，存在着两种理想状态：Cassie状态和Wenzel状态^[1]。

Cassie状态(图 3a)下液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽，在液滴下仍有截留的空气存在。Cassie提出，空气部分是完全疏水的，将空气在接触面上所占的比例作为影响因素，空气在接触面所占的比例越高，表面疏水性越强。

Wenzel状态(图 3b)下液体与固体紧密接触，界面不包含气体。Wenzel认为物体表面的疏水性与粗糙程度有关，当表面粗糙程度增大时，疏水表面变得更加疏水，亲水表面则变得更加亲水^[5]。

固体表面的润湿性可以用接触角 θ 的大小来衡量，接触角是指在固、液、气三相交界处，自固液界面经液体内部到气液界面的夹角(如图 3c 所示)。接触角越小，表面润湿性能越好。通常将 90° 定为润湿与否的标准，将接触角大于 90° 的表面称疏水表面，小于 90° 的表面称亲水表面，超疏水表面则是指与水的接触角大于 150° 的表面^[6]。

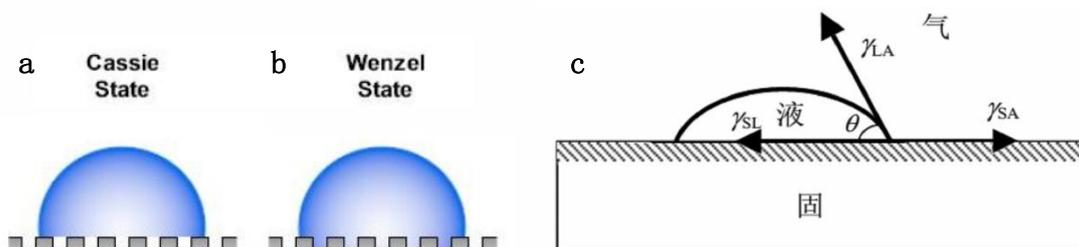


图 3

图注：c中 γ_{SA} 、 γ_{SL} 、 γ_{LA} 分别为固-气、固-液、液-气界面的表面张力。 θ 称为平衡接触角。

本实验通过三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷改变玻璃的表面能,利用氟原子的强吸电子效应,使C-F键表现出明显的化学惰性,从而使玻璃(基面)具有更低的表面能^[7]。并且其中碳在基材上能够自动缩合形成化学键固定,不仅大大增强耐久性,而且能够在短时间内制作超疏水材料。并通过疏水性纳米二氧化硅颗粒(约20nm)、甲基硅油和三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷制备超疏水悬浮液,能通过简单的喷涂技术增大玻璃表面粗糙度。制得粗糙的低表面能玻璃板,获得超疏水表面,使液滴形成球状。

通过改变玻璃(基面)倾斜角度实现水珠“行走”,增强实验趣味性。当在固体表面倾斜一定角度时,水珠能够依靠自重而滚动,水滴依靠自重滚落的最小倾斜角就是水滴在该固体表面的滚动角 α (图4)。当滚动角低于 10° 表现为超疏水性^[5]。

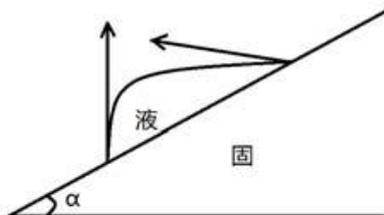


图4 滚动角示意图

本实验通过改变固-液表面的表面能和粗糙程度制备超疏水材料,并进一步将超疏水材料与化学“红绿灯”实验相结合,合理利用滚动角实现滚珠上板“行走”,增强实验趣味性。

2.1.2 靛蓝胭脂红“红绿灯”实验的原理

靛蓝胭脂红($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$)是一种蓝色染料。它既是氧化还原指示剂,也是酸碱指示剂。将靛蓝胭脂红粉末溶于氢氧化钠和葡萄糖的混合溶液中,溶液的初始颜色为绿色,将溶液静置,溶液中的葡萄糖先将靛蓝胭脂红还原成红色的中间产物,中间产物进一步还原得到黄色的最高还原态。当振荡此溶液时,溶液与空气的接触面积增大,溶液中溶解的氧气量增多,溶液的颜色由黄色变为红色再变为绿色。因为有绿、红、黄三种颜色的变化,所以该实验称为靛蓝胭脂红的“红绿灯”实验^[8]。

由于葡萄糖是一种多羟基醛,静置溶液,溶液中溶解的氧气会逸出,最高氧化态逐步还原为最高还原态,溶液的颜色就会相应的由绿色变为红色再变为黄色。溶液颜色可重复变化,直到所有的葡萄糖都被氧化完毕或溶液内的氧气耗尽为止。

本实验溶液变色受温度、pH、靛蓝胭脂红溶液浓度影响,调节不同的条件即可观察到靛蓝胭脂红溶液不同的颜色变化,靛蓝胭脂红化学结构及其溶液变色如表1所示。

表1 靛蓝胭脂红化学结构及其溶液变色

指示剂	结构	纯水中颜色	溶液变色(0.5 mol/L NaOH 溶液,1 mol/L 葡萄糖溶液)
靛蓝胭脂红			

2.2 实验试剂及材料

实验所用的试剂及材料详见表2。

表 2 实验所用试剂及材料

主要试剂	规格	生产厂家
三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷	≥97.0%	上海萨恩化学技术有限公司
甲基硅油	粘度 500 CS	绍兴宇诺有机硅材料有限公司
无水乙醇	≥99.7%	上海凌峰化学试剂有限公司
纳米二氧化硅(20nm)	≥99.9% 比表面积 240 m ² /g	中冶南方(新余)冷轧新材料技术有限公司
乙酸乙酯	≥99.5%	上海润捷化学试剂有限公司
靛蓝胭脂红	≥95.0%	上海展云化工有限公司
葡萄糖	≥99.0%	上海萨恩化学技术有限公司
氢氧化钠	≥96.0%	西陇科学股份有限公司
复配着色剂(食品级)	≥97.0%	连云港新爱食品科技有限公司
硅胶板	200*200mm, GF254	安徽良臣硅源材料有限公司

2.3 实验仪器

实验所用仪器见表 3。

表 3 实验所用仪器

仪器	型号	生产厂家
分析电子天平	BSA224S	北京赛多利斯科学仪器有限公司
数显鼓风干燥箱	GZX-9140MBE	上海博讯实业有限公司医疗设备厂
扫描电子显微镜(SEM)	JSM-6360LV	日本 JEOL 公司
全自动单一纤维接触角测量仪	OCA50Micro	德国 Dataphysics 仪器股份公司

2.4 实验步骤

2.4.1 拨水剂的配制

通过对拨水剂各组分比例的优化,我们发现提高二氧化硅的比例有助于提高材料表面的疏水性能,并得到各组分最佳配比,具体配制过程为:称取0.20 g三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷和5.0 g乙酸乙酯至10 mL小烧杯中,配制得到3.85%(质量分数,下同)三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷的乙酸乙酯溶液。再称取0.20 g甲基硅油和0.80 g乙醇,配置得到20.0%甲基硅油的乙醇溶液。取100 mL烧杯,将上述两种溶液混合均匀,再依次加入6 mL乙醇和24 mL 2%纳米二氧化硅的乙醇分散液,并用乙醇定容至60 mL。最后,将所得悬浊液转入100 mL喷瓶中,得到拨水剂。

2.4.2 拨水剂的效果演示实验

取一块玻璃板,用去污粉将玻璃表面洗净,晾干;一半玻璃板用配制好的拨水剂均匀地喷涂,自然晾干(3分钟),再用滴管滴水进行效果演示。可以看到:当将水滴在普通玻璃板上时,不能成形,变成“一滩水”,而滴在另一半经处理得到的超疏水玻璃板上时,则能够形成一颗颗水弹珠,具有弹性,还能够自由滚动(图 5)。

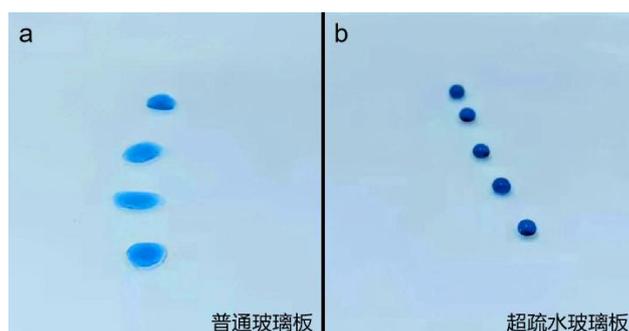


图 5 疏水性能对比图

2.4.3 超疏水玻璃板接触角和SEM表征

接触角测量可知：水在普通玻璃板表面的接触角为 $100\pm 1^\circ$ (图 6a)，而在超疏水玻璃板表面的接触角则能够达到 $148.2\pm 1.7^\circ$ (图 6b和6c)，具有超疏水性。这一现象是由于表面的微纳米结构和三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷的修饰共同引起的。

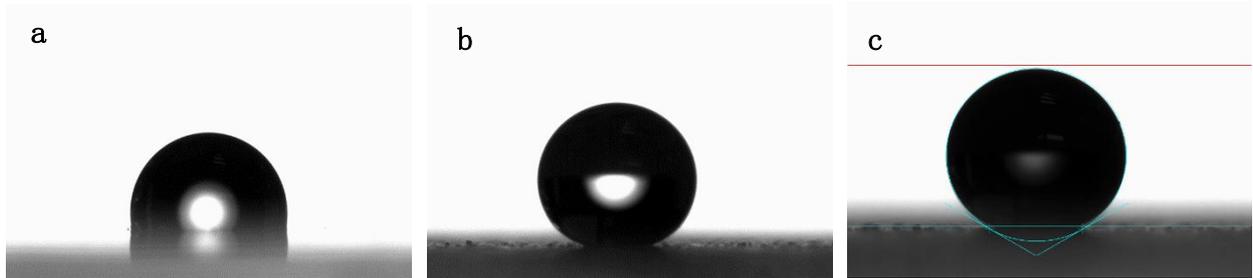


图 6 水滴在普通玻璃(a)和超疏水玻璃板(b、c)的形状图

固体表面的微观几何结构和物质的理化性质对超疏水性起到重要的作用，是产生高接触角的原因。图 7a 是超疏水玻璃板表面的扫描电镜(SEM)照片。从图中可以看到，玻璃板表面由许多微米级颗粒构成，这些颗粒表面覆盖着纳米级的二氧化硅，微米加纳米的双重结构有利于增大水滴在玻璃板表面的接触角。同时，三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷的疏水基团趋于表面(图 7b)，具有降低表面能，增大表面张力的作用，提高了超疏水性能。

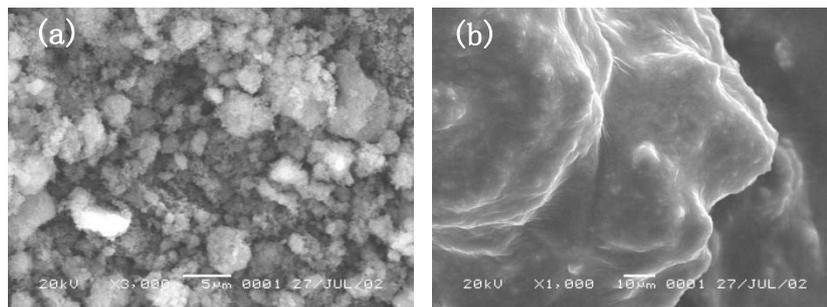


图 7 (a)超疏水玻璃板表面的SEM图；(b)修饰低表面能的氟硅烷层

2.4.4 超疏水材料自清洁效应的效果演示实验

取一块具有超疏水性质的玻璃板，将黑烟末粉体撒在玻璃板表面，再将玻璃板倾斜，在上方用滴管滴加一滴清水。我们可以观察到：水珠在快速滚落的过程中迅速将黑烟末粉体“裹挟”带离玻璃板表面，达到自清洁的效果(图 8)。

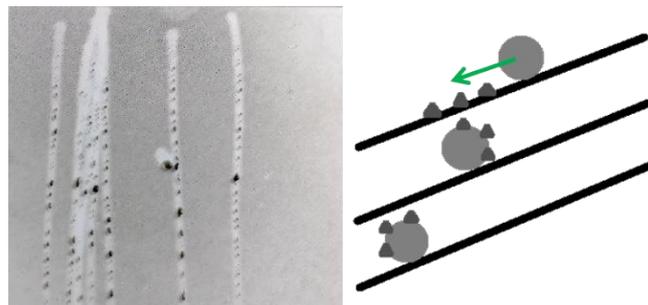


图 8 水珠带走灰尘实现自清洁示意图

2.4.5 靛蓝胭脂红“红绿灯”实验溶液的配制

在150 mL锥形瓶中依次加入10 mL 0.050%靛蓝胭脂红溶液，35 mL 0.5 mol/L NaOH溶液，5 mL 1 mol/L 葡萄糖溶液，振荡锥形瓶使其充分混合。静置观察现象(图 9)。在观察到溶液出现“绿色-红色-黄色”的颜色变化后，迅速用滴管吸取溶液滴加在喷涂有疏水剂的玻璃板上。用滴管拖动液滴，使其排列组合成具有一定意义的图案。可以观察到，呈现的作品像红绿灯一样变换颜色，吸引眼球(图 10)。

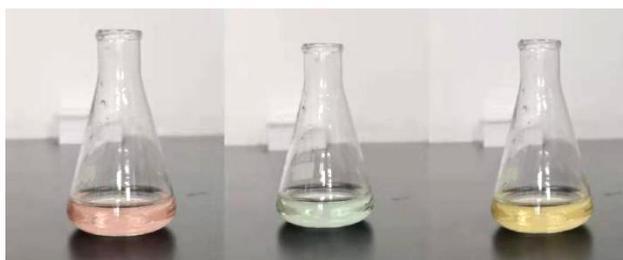


图9 “红绿灯”变色实验

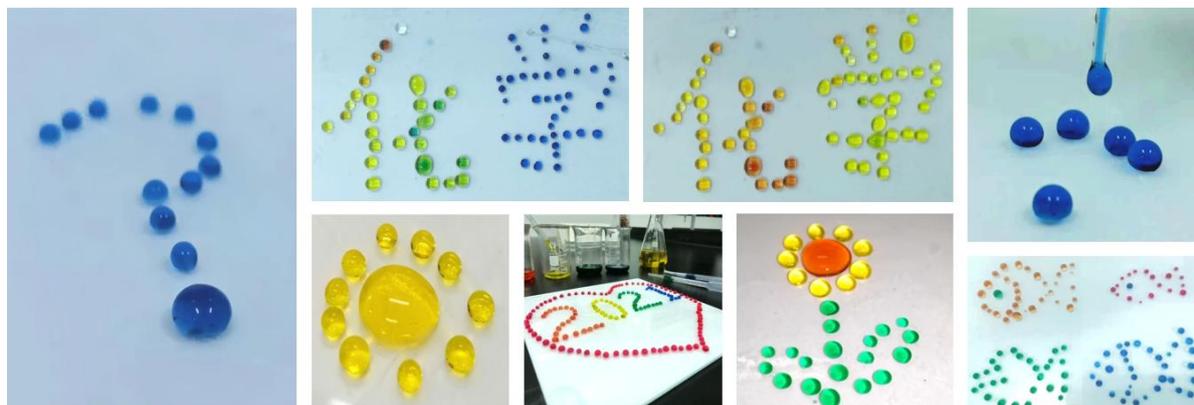


图10 作品展示图

3 科普展示和互动方案

化学学科核心素养立足于现代生活和未来发展的需要，是化学学科中学生形成的正确价值观、关键能力与必备品格，是学生终身学习和发展的基础。本实验的设计理念也是为了提高学生的化学素养，通过科普自然界中神奇的超疏水原理，启迪学生该原理在生活中的应用，从而提高学生的创新能力与创造能力。

本实验可以在小学、中学、社区甚至是广场中展开。实验操作简便，对生活抱有好奇，期待新知识和科学乐趣的人群都可以参与。本科普实验操作简单，只需要将水滴滴在喷涂有拨水剂的玻璃板上，即可观察到弹跳的球状水珠和“红绿灯”。

互动方案：

①向科普人群展示荷叶的超疏水现象。

②让参与者制作能使物体具有疏水性的拨水剂。

③将制作好的拨水剂均匀喷涂于一半的玻璃板上，静待干燥后(3分钟)，用滴管滴入水滴，观察比较水滴在普通玻璃板上和超疏水玻璃板上的形态差异，在喷有拨水剂的玻璃上能够观察到“弹跳水珠”现象。

④将滴入的水珠更换成靛蓝胭脂红和葡萄糖的混合溶液，再加入氢氧化钠溶液，改变玻璃(基面)倾斜角或者用玻璃棒“牵引指挥”，观察水滴在行走过程中的颜色变化。

⑤用上述靛蓝胭脂红溶液绘画，即可看到作品像红绿灯一样变换颜色，体现化学之趣、化学之美，吸引眼球。

4 结语

本实验通过让参与者了解自然界的超疏水现象及其科学原理，将超疏水材料制备与基于靛蓝胭脂红的“红绿灯”实验结合进行科普，设计并进行了行走的“红绿灯”实验，展示化学之美、化学之趣，具有良好的创新性。同时，通过让参与者制作超疏水表面和行走的“红绿灯”，增强参与者的动手体验感。另外，我们对拨水剂的制备进行了优化，使玻璃表面产生了更好的疏水性能，增强实验的视觉效果。

5 实验特色与创新点

本科普实验的创新性点为优化拨水剂的制备条件，制作了超疏水表面，并将其与“红绿灯”实验结合，实现了“红绿灯”的行走，以此展示自然界超疏水现象及其科学原理。实验具有如下特色：

(1) 实验绿色

实验安全、操作简单、无有毒物质产生。

(2) 实验趣味性高

通过制作精美的超疏水“红绿灯”作品，让水珠在玻璃板上跳动，试剂瓶中静止的色彩开始“鲜活”起来，形成一幅幅美丽的图画，将化学以艺术的形式呈现在人们眼前，趣味性高、观赏性强，让人们感受到化学之美、化学之趣。

(3) 实验科普性强

用科普实验展示大自然神奇的超疏水现象，使学生了解自然界超疏水现象背后的科学原理，提升学生的科学认知和素养，激发科学探索的兴趣，增强创新和创造意识，实验科普性强。

参考文献:

- [1] 江雷. 科技导报, 2005, 23(02), 4.
- [2] 姬中峰, 刘波, 杜芳林. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2020, 41(06), 31.
- [3] 张拓, 阮军. 涂料工业, 2019, 49(07), 81.
- [4] 自然界那些神奇的现象——超疏水的魅力. [2021-04-12]. URL. <https://zhuanlan.zhihu.com/p/118697302>
- [5] 刘亚东, 李丹, 王相承. 广东化工, 2017, 44(17), 101.
- [6] 秦启飞, 刘福龙, 马腾. 山东化工, 2019, 48(02), 144.
- [7] 孙琪, 辛忠. 华东理工大学学报(自然科学版), 2008, 34(06), 814.
- [8] 马圆, 严文法, 罗佳美. 化学教与学, 2018(12), 5.
- [9] 黄方志, 张丽娜, 李士阔, 吴涛, 汪琳. 大学化学, 2020, 35(11), 202.